

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

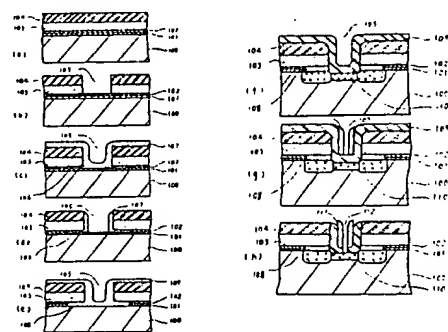
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(11) 3-295230 (A) (43) 26.12.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-96506 (22) 13.4.1990
 (71) TOSHIBA CORP (72) YASUSHI FUKAI
 (51) Int. Cl.⁵ H01L21/28, H01L21/3205, H01L21/90

PURPOSE: To enhance the controllability of an emitter opening width by a method wherein the surface of a semiconductor substrate is exposed using wet etching process only and then a polysilicon layer is formed to be partly oxidized.

CONSTITUTION: A first insulating film 101, a second insulating film 102, a first polysilicon layer 103 and a third insulating film 104 are successively formed on a semiconductor substrate 100 and then after removing the first polysilicon layer 103 and the third insulating film 104 by anisotropic etching process to make a hole 105, the second insulating film 102 only is selectively etched away to form the first overhang part 106. Next, polysilicon is buried in the first overhang part 106, the surface of the first insulating film 101 is exposed by the anisotropic etching process, and then the first insulating film 102 is selectively etched away to form a second overhang part 108 while the third polysilicon layer 109 is formed and oxidized on the overhang part 108. Through these procedures, the damage to the semiconductor substrate is lessened while enabling almost vertical polysilicon sidewall to be formed on the semiconductor substrate 100.



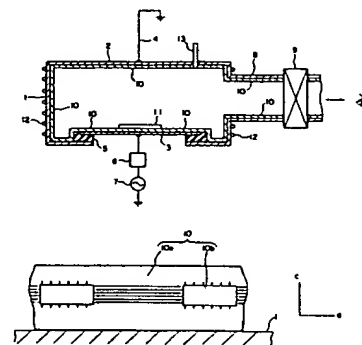
OP

(54) SURFACE PROCESSOR

(11) 3-295231 (A) (43) 26.12.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-97889 (22) 13.4.1990
 (71) TOKUDA SEISAKUSHO LTD (72) MAKOTO SUGAWARA
 (51) Int. Cl.⁵ H01L21/302, H01L21/205

PURPOSE: To stabilize the surface processing in the manufacturing process of a semiconductor device while reducing the dust by a method wherein a thermoanisotropic material is used as the insulating material of a heating means for avoiding the temperature gradient inside an electric heater.

CONSTITUTION: A heating means 10 is composed of an electric heater structured of an insulating material 10a and a conductive material 10b joined to each other. As for the conductive material 10b having the function of a heating element, graphite is applicable while as for the insulating material 10a, e.g. a thermoanisotropic material such as hexagonal system boron nitride BN, etc., is applicable. The wall surface of a vacuum vessel 1, etc., is coated with thermoanisotropic material so that the electric heater may be orientated to maximize the thermal conductivity of the material in the direction of the wall surface to be coated. Through these procedures, the thermoanisotropic material (e.g. hexagonal system BN) is used as the insulating material of the electric heater so that the temperature gradient may be avoided inside the electric heater.



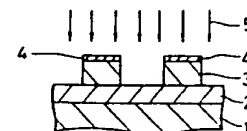
a: to exhaust system

(54) ETCHING PROCESS OF COPPER BASE METALLIC FILM

(11) 3-295232 (A) (43) 26.12.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-97245 (22) 12.4.1990
 (71) SONY CORP (72) KEIJI SHINOHARA(1)
 (51) Int. Cl.⁵ H01L21/302, C23F4/00

PURPOSE: To anisotropically etch away a copper base metallic film for avoiding the oxidation thereof by a method wherein the copper base metallic film is heated at a specific temperature to produce $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ using N base gas and O base gas or another gas containing N and O for sublimating $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

CONSTITUTION: An interlayer insulating film 2 is formed on a substrate 1 and then a copper base metallic film 3 is formed on the interlayer insulating film 2. Next, thermal resistant inorganic material e.g. SiO_2 made mask patterns 4 are formed on the whole surface of the copper base metallic film 3. Then, after placing the substrate 1 in a reactive ion etching device, the etching device is evacuated while heating the copper base metallic film 3 at the temperature not exceeding 200°C , the film 3 is sputter-etched away using NO_3 gas 5. IN such an etching process, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ is produced by the reaction of active species with Cu in the plasma gas and the copper base metallic film 3 is anisotropically etched away without being oxidized because of the sublimation of this produced $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-295232

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月26日

H 01 L 21/302
C 23 F 4/00

F 8122-4M
E 7179-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑬ 発明の名称 銅系金属膜のエッチング方法

⑰ 特 願 平2-97245

⑱ 出 願 平2(1990)4月12日

⑲ 発 明 者 篠 原 啓 二 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
⑲ 発 明 者 佐 藤 淳 一 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
⑲ 出 願 人 ソ ニ ー 株 式 会 社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
⑲ 代 理 人 弁理士 志賀 富士弥 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

銅系金属膜のエッチング方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に形成された銅系金属膜を異方性エッチングする方法において、

銅系金属膜を200℃以下に加熱した状態で、N系ガスとO系ガス、またはNとOを含むガスをを用いて、Cu(NO₂)₂を生成するとともに、この生成されたCu(NO₂)₂を昇華することを特徴とする銅系金属膜のエッチング方法。

(2) 基板上に形成された銅系金属膜を異方性エッチングする方法において、

銅系金属膜を200℃以下に加熱した状態で、N系ガスとO系ガスとF系ガス、またはNとOを含むガスとFを含むガスをを用いて、Cu(NO₂)₂を生成するとともに、この生成されたCu(NO₂)₂を昇華することを特徴とする銅系金属膜のエッチング方法。

(3) 上記エッチングガスの少なくとも一部にN

O₂を使用したことを特徴とする請求項1または請求項2に記載した銅系金属膜のエッチング方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は銅系金属膜のエッチング方法に関する。

[発明の概要]

本発明は、例えばシリコン(Si)基板のような基板上に形成された銅系金属膜をエッチングする方法において、

銅系金属膜を200℃以下に加熱した状態で、N系ガスとO系ガス、またはNとOを含むガスをを用いて、Cu(NO₂)₂を生成するとともに、この生成されたCu(NO₂)₂を昇華することにより、銅系金属膜を異方性エッチングするか、あるいは銅系金属膜を200℃以下に加熱した状態で、N系ガスとO系ガスとF系ガス、またはNとOを含むガスとFを含むガスをを用いて、Cu(NO₂)₂を生成するとともに、この生成されたCu(NO₂)₂を昇華して、銅系金属膜を異方性

エッチングすることにより、

銅系金属膜と下地との選択比を大きく取れるとともに、銅系金属膜の酸化を防止することができるようにしたものである。

[従来の技術]

ULSI、VLSI等の半導体装置の金属配線には、アルミニウム系の金属材料が主流として使用されているが、半導体装置のデザインルールの微細化が進むに伴って、金属配線のルールも $0.5\mu\text{m}$ より細くなりつつある。しかし、アルミニウム系の金属配線では、そのデザインルールが $0.5\mu\text{m}$ 以下となると、配線の信頼性が懸念されるうえ、配線のアスペクト比が1~2と大きくなり、その後の絶縁膜の平坦化が困難になる。

このような現状と、Alの電気抵抗値が約 $2.8\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であるのに比べ、Cuの電気抵抗値が約 $1.4\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であるというように、CuはAlよりも電気抵抗値が小さく、同じ幅に形成したとしても膜厚が薄くできるという点から、

[発明が解決しようとする課題]

前述の前3つの方法は、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ の高温エッチングであるため、銅系金属膜を含む基板内の熱分布の均一性を保つのが困難であるばかりでなく、銅系金属膜の表面が酸化されやすいという不都合がある。このようなことから、前述の後1つの方法のように、銅系金属膜の酸化防止のため、 SiO_2 やTiN等のマスクを保護膜として実用化される可能性が大であるけれども、この特開昭63-12138号公報の方法では、銅系金属膜の下地にバリアメタル層を有する場合には、銅系金属膜をイオンミリング装置のようなスパッタエッチングで行った後、バリアメタル層をフラジカルを利用する反応性イオンエッチングでエッチングするというように、エッチング形態を変える必要があるので、作業性が悪くなる。

[課題を解決するための手段]

そこで第1の発明にあっては、基板上に形成された銅系金属膜を 200°C 以下に加熱した状態で、

最近では、銅系の金属配線が注目されてきている。

この種の銅系の金属配線を構成する金属膜のエッチングとしては、特公昭61-40757号公報、特開平1-234578号公報、89年春：応用物理学会講演集1p-L-1「Cu配線の高温RIE」、特開昭63-12138号公報等に開示されている方法が知られている。

上記特公昭61-40757号公報では、メチル/メチレン基を含む有機物ガスで高温エッチングする方法である。

特開平1-234578号公報では、Cu表面を選択的に酸化銅とし、Cl系ガスとH₂ガストで高温エッチングする方法である。

89年春：応用物理学会講演集1p-L-1では、Cl系ガスとN系ガストで高温エッチングする方法である。

特開昭63-12138号公報では、Cu表面に形成したTiNパターンをマスクとしてAr⁺中性粒子によりエッチングする方法である。

N系ガスとO系ガス、またはNとOを含むガスを用いて、 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ を生成するとともに、この生成された $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ を昇華することにより、銅系金属膜を異方性エッチングする。

第2の発明にあっては、基板上に形成された銅系金属膜を 200°C 以下に加熱した状態で、N系ガスとO系ガスとF系ガス、またはNとOを含むガスとFを含むガスを用いて、 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ を生成するとともに、この生成された $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ を昇華することにより、銅系金属膜を異方性エッチングする。

[作用]

基板上の銅系金属膜上に、 200°C 程度の温度に対する耐熱性を有するマスクパターンを形成し、このマスクパターンをマスクとして、銅系金属膜を 200°C 以下に加熱した状態で、エッチングガスにN系ガスとO系ガス、またはNとOを含むガスを用いるか、あるいはN系ガスとO系ガスとF系ガス、またはNとOを含むガスとFを含む

ガスを用いるかして、 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ を生成するとともに、この生成された $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ を昇華して、下地との選択比や銅系金属膜の酸化を招くことなく、銅系金属膜をエッチングする。

[実施例]

第1実施例(第1の発明の一実施例に相当する。第1図参照)

第1図(A)に示すように、1はシリコン基板のような基板、2は基板1上に形成した層間絶縁膜、3は層間絶縁膜2上に形成した銅系金属膜であって、この銅系金属膜3上全面に、200℃程度の温度に対する耐熱性を有する SiO_2 なる無機材料製のマスクパターン4を形成してある。

この後、例えばマイクロ波で原料ガスをプラズマガスとし、このプラズマガス中の活性種により被エッチング膜をエッチングする反応性イオンエッチング装置に、上記マスクパターン4の形成された半製品としての基板1を配置した後、当該エッチング装置を真空雰囲気中に排気し、第1図(B)

絶縁膜2との反応は全くなく、当該活性種のCuに対するスパッタリングのみである。よって、マスクパターン4と下地との選択比が大きくとれるという利点もある。

なお、この第1実施例におけるエッチングの原料ガスは、 NO_2 以外の、例えば NO 、 N_2O 、 N_2O_2 、 NO_2 、 N_2 等のガスと O_2 ガスとからなるガスでも良い。この第1実施例のエッチングに際して、層間絶縁膜2と銅系金属膜3との間に図外のバリアメタル層を設けた場合には、銅系金属膜3のエッチング後、フラジカルを生じるガスを供給してバリアメタル層をエッチングすれば良い。

第2実施例(第2の発明の一実施例に相当する。第2、3図参照)

第2図(A)に示すように、シリコン基板のような基板1上に層間絶縁膜2、Ti7aとTiN7bとからなるバリアメタル層7、銅系金属膜3それぞれを順次形成し、この銅系金属膜3上全面に、200℃程度の温度に対する耐熱性を有するハードキュアしたレジストからなるマスクパター

に示すように、この真空雰囲気中で銅系金属膜3を200℃以下に加熱する一方、 NO_2 ガス5を用いて銅系金属膜3をスパッタリングを伴うエッチングを行う。このエッチングの具体的な条件は、

原料ガス： NO_2 50 sccm

圧力：50 mtorr

パワー密度：0.5 W/cm²

温度：150～200℃(銅系金属膜3)

とした。

このエッチングでは、プラズマガス中の活性種とCuとの反応により、 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ が生成するとともに、この生成された $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ が昇華することにより、銅系金属膜3が酸化されることなく異方性エッチングされる。上記 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ の昇華は、(株)東京化学同人発行の「ヘスロップロビンソン：無機化学(下)：第3版：第796頁」に示されている。このエッチングでは、従来のアルミニウムのエッチングのような塩素(Cl)系ガスを使用しないので、プラズマガス中の活性種がマスクパターン4と下地たる層間

ン4を形成してある。

この後、第3図に示すようなエッチング装置10におけるエッチング室11の処理台12上に、上記マスクパターン4の形成された半製品としての基板1を配置した後、エッチング室11を排気システム13で排気してエッチング室11内をエッチング可能な真空雰囲気に設定するとともに、図外の加熱手段により上記エッチング室11内の基板1の銅系金属膜3を150～200℃の温度に加熱し、これと平行して第1ガス供給路14から O_2 ガスをエッチング室11の上に設けたプラズマ室15に供給するとともに、導波管16から例えば 2.45GHz のマイクロ波をプラズマ室15の上壁上に供給して、プラズマ室15内の O_2 ガスをプラズマガスに生成し、これと並行してプラズマ室15の周囲に配置された電磁コイル17に電力を供給し、上記生成されたプラズマガスを電磁コイル17からの磁場に沿って、プラズマ室15とエッチング室11との隔壁に形成されたプラズマ引き出し窓18からエッチング室11側に

引き出すとともに、第2ガス供給路19のエッチング室11内でプラズマ引き出し窓18の下にそのプラズマ引き出し窓18を囲むような閉鎖状に形成されたノズル20からNF₃ガスを、上記プラズマ引き出し窓18からエッチング室11側に引き出されたO₂のプラズマガスに向けて吹き出し、このNF₃を含むプラズマガス21をエッチング室11内の基板1の銅系金属膜3に照射する。このエッチング処理中はプラズマ室15と電磁コイル17との間の水路22に冷却水を供給してエッチング装置10を冷却している。このエッチングの具体的な条件は、

原料ガス：NF₃/O₂ 30/2 sccm

圧力：50 mtorr

マイクロ波：800 W/cm²

RFバイアス：300 W/cm²

温度：150～200℃（銅系金属膜3）とした。

このエッチングでは、プラズマ引き出し窓18からエッチング室11側に引き出されたプラズマ

ヤメタル層7がある場合には、銅系金属膜3のエッチング後、Fラジカルを生じるガスを供給してバリヤメタル層7をエッチングする。

また、本発明は上記第1、第2実施例に限定されるものではなく、図示は省略するが、例えば、第1、第2実施例におけるマスクパターン4はレジストやSiO₂、以外の無機材料やポリアミド等200℃程度の温度に対する耐熱性を有するものであれば適用できる。

〔発明の効果〕

以上のように本発明によれば、少なくとも、銅系金属膜を200℃以下に加熱した状態で、N系ガスとO系ガス、またはNとOを含むガスを用いて、Cu(NO₂)₂を生成するとともに、この生成されたCu(NO₂)₂を昇華することにより、銅系金属膜を異方性エッチングしているので、塩素系ガスを使用したエッチングに比べて、銅系金属膜と下地との選択比を大きく取ることができる。うえ、銅系金属膜の酸化を防止することができる。

ガス中の活性種たるOラジカル(O^{*})がノズル20から吹き出されたNF₃と反応して、



の反応が起こり、第2図(B)に示すように、NO_x^{*} 5Aが銅系金属膜3のCuと反応して、Cu(NO₂)₂を生成するとともに、この生成されたCu(NO₂)₂が150～200℃の熱で昇華することにより、銅系金属膜3が異方性エッチングされ、F^{*} 8がバリヤメタル層7のTiやTiNを異方性エッチングする。よって、このエッチングでは、銅系金属膜3のエッチングに引き続いてバリヤメタル層7のエッチングもできるという利点もある。また、このエッチングでは、O₂ガスを基板1からできるだけ離れた第1ガス供給路14から流すのは、CuがO^{*}で酸化されるのを防ぐためである。

なお、この第2実施例においては、NF₃ガスの代わりに、NO₂、NO、N₂O₂、NO₂、NO、N₂等のガスとO₂ガスとからなるガスでも良い。このガスを用いたエッチングに際して、バリ

しかも、銅系金属膜の下地にバリヤメタル層を有する場合でも、銅系金属膜のエッチング後に、そのエッチング装置を変更することなく、Fラジカルを発生するガスを供給するだけで、バリヤメタル層のエッチングを行えるので、作業性を向上できるという利点がある。

4. 図面の簡単な説明

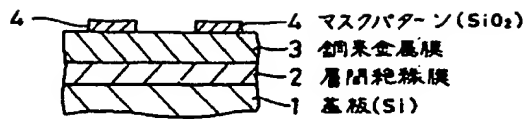
第1図(A)、(B)は第1の本発明に相当する第1実施例の工程図、第2図(A)、(B)は第2の本発明に相当する第2実施例の工程図、第3図は同第2実施例のエッチング装置を示す構成図である。

1…基板、3…銅系金属膜、4…マスクパターン、5…NO₂ガス、5A…NO_x^{*}、8…F^{*}。

代理人 志賀 嘉士 弥

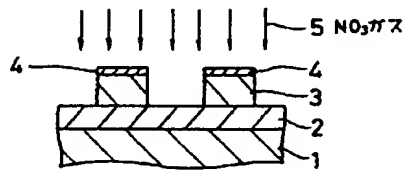
外1名





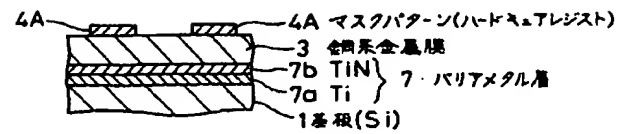
第1実施例のマスクパターンニング

第1図(A)



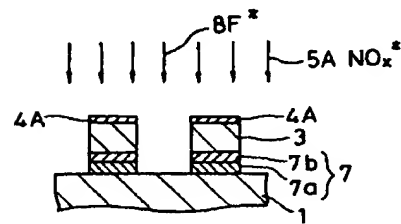
第1実施例のエッチング

第1図(B)



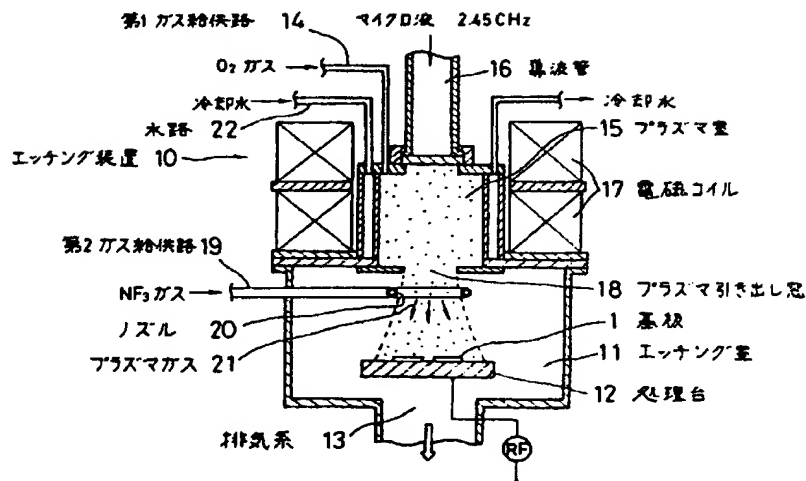
第2実施例のマスクパターンニング

第2図(A)



第2実施例のエッチング

第2図(B)



第2実施例のエッチング装置の構成図

第3図